

Union of	INVENTION SPECIFICATION	(11) Number:
Soviet	for a Certificate of Inventorship*	729211
Socialist	-----	
Republics	(61) Related by Addition to	
	Certificate of Inventorship	(51) Int.
	--	Classifica-
[Seal of	(22) Filed on October 25, 1977	tion <sup>3</sup> :
the USSR]	(21) Application No. 2533553/23-05	C 08 L 9/00
	with Appended Application No. --	C 08 K 7/06
	(23) Priority --	C 08 K 3/04
USSR State	Published on April 25, 1980	
Committee on	<u>Byulleten'</u> ** No. 15	
Inventions and	Specification Published on	(53) UDC:***
Discoveries	April 28, 1980	678.7 (088.8)

(72) Inventors: Yu.N. Nikitin, M.M. Mednikov, S.V. Orekhov, S.B. Akh-  
tyrskaya, R.A. Gorelik, I.T. Popov, V.M. Treboganova, M.S. Tse-  
khanovich, G.M. Davidan, M.F. Galiagbarov and V.I. Kozin

(71) Applicants: Vsesoyuznyi nauchno-issledovatel'skii institut tekhnicheskogo ugleroda i Moskovskoe proizvodstvennoe ob"edinenie "Kauchuk" [All-Union Scientific Research Institute of Technical Carbon and Moscow Production Association "Kauchuk"]

---

\*Translator's Note: A form of Soviet patent.

\*\*Translator's Note: Soviet patent gazette; full title Otkrytiya, izobreteniya, promyshlennye obraztsy, tovarnye znaki.

\*\*\*Translator's Note: Universal Decimal Classification.

#### (54) RUBBER STOCK BASED ON CARBON-CHAIN RUBBER

This invention relates to the rubber industry, in particular to rubber stocks with increased body and strength figures.

A known rubber stock is based on a carbon-chain rubber, including sulfur, vulcanization accelerators and activators, and a filler, vulcanized oligodiene [1].

But the cited rubber stock has poor processing qualities and body, and vulcanized rubbers made from it have low strength figures.

The purpose of the invention is to improve the processing qualities and body of a rubber stock and enhance the strength figures for vulcanized rubbers made from it.

This is achieved by virtue of the fact that the rubber stock based on a carbon-chain rubber, including sulfur, vulcanization accelerators and activators, and filler, contains as filler carbon with elementary particles in a fibrillar-tubular shape, said particles having a length-to-diameter ratio of 20-300, and the components of the stock being taken in the following quantities (parts by weight):

Carbon-chain rubber	100
Vulcanization accelerators and activators	4-10
Sulfur	1-3
Carbon with fibrillar-tubular particle shape	5-40

Example 1. In a laboratory mill, there is prepared a rubber stock containing 100 parts by weight of SKMS-30ARK butadiene-methylstyrene rubber; 2 parts by weight of stearic acid; 5 parts by weight of zinc oxide; 2 parts by weight of Altax; 2 parts by weight of sulfur; and 20 parts by weight of TN-100 fibrillar-tubular carbon. TN-100 filler has an absorption coefficient for dibutylphthalate (DBP) of 118 mL/100 g; the length-to-diameter ratio of the elementary particles is 28; the filler contains 99.4% carbon; and the filler is obtained by thermocatalytic degradation of low-octane gasoline fractions over a nickel catalyst at 490°C. In a parallel operation, three control rubber stocks are prepared having the same composition, one of which contains, in place of the carbon filler, the same quantity of hydrocarbon filler obtained by emulsion copolymerization of butadiene and divinylbenzene in a weight ratio of 85:15 in the presence of 15% dodecylmercaptan. The Mooney scorch time, the Defo value, the shrinkage, the rate of extrusion, and the body of the rubber stocks are determined. The body index of a stock is calculated from the results of tests on the Defometer, as the ratio of the height of a cylindrical specimen after a compressive force of 300 kg has been applied to it for 10 min to the height after the same load has been applied for 30 sec. From the stocks obtained, specimens are also vulcanized in a steam-heated hydraulic press for 100 min at 143°C.

The results of testing on the proposed and known rubber stocks and the vulcanizates obtained from them are presented in Table 1.

Example 2. Rubber stock is prepared and tested in accordance with Example 1, but the content of fibrillar-tubular carbon is increased to 40 parts by weight to 100 parts by weight of rubber.

Table 1. Properties of Rubber Stocks and Vulcanizates  
versus Content of Filler.

	Proposed stocks: hydrocarbon filler, parts by weight			Known stocks: hydrocarbon filler, parts by wt.	
	10	20	40	20	40
Minimum viscosity (Mooney) at 130°C, arbitrary units	29	41	56	32	49
Scorch time at 130°C, min	31	13	11	42	31
Defo value, gf	790	1050	1110	940	1020
Rate of extrusion, mm/s	4,89	5,04	6,80	4,91	5,12
Shrinkage in extrusion, %	42	30	18	36	22
Body index, %	88,4	82,5	96,0	90,4	92,8
Stress at 100% elongation, kgf/cm <sup>2</sup>	12	20	37	13	16
Tensile strength, kgf/cm <sup>2</sup>	31	48	82	22	34
Relative elongation, %	350	290	230	210	220
Tension set, %	12	9	4	6	4
Elasticity, %	56	56	54	53	53
Shore hardness	48	56	64	49	52

Translator's Note: In reproduced numbers, commas denote decimal points.

Example 3. Rubber stock is prepared and tested in accordance with Example 1, but TN-200 fibrillar-tubular carbon filler is used and its content is decreased to 10 parts by weight to 100 parts by weight of rubber. TN-200 filler has an absorption for DBP of 215 mL/100 g, the

length-to-diameter ratio of the elementary particles is 290, and the filler contains 98.9% carbon.

Example 4. In a three-liter laboratory internal mixer, there is prepared a rubber stock containing 100 parts by weight of butadiene-methylstyrene rubber, 2 parts by weight of stearic acid, 5 parts by weight of zinc oxide, 2 parts by weight of Altax, 40 parts by weight of PM-100 furnace black, 2 parts by weight of sulfur, and 5 parts by weight of TN-200 fibrillar-tubular carbon. In a parallel operation, there is prepared a control rubber stock of the same composition but containing, instead of the carbon with elementary particles in a fibrillar-tubular shape, the same quantity of the product of emulsion copolymerization of butadiene and divinylbenzene in the presence of dodecylmercaptan, the composition of which product was indicated in Example 1.

The results of testing on the rubber stocks and the vulcanizates obtained from them are presented in Table 2.

From the data presented in Tables 1 and 2 it is clear that, when the quantity of fibrillar-tubular carbon filler is increased, the body, stiffness, viscosity and extrusion rate go up while the shrinkage of the rubber stocks decreases, and the stress at 100% elongation goes up along with the tensile strength and hardness of the vulcanizates. Thus the proposed rubber stocks with fibrillar-tubular carbon filler are superior to the known stocks.

Table 2. Results of Testing on Filled Rubber Stocks

(Example 4).

	Carbon filler	Hydrocarbon filler
Minimum viscosity (Mooney) at 130°C, arbitrary units	54,5	49,4
Scorch time at 130°C, min	15,5	15,5
Defo value, gf	1300	1250
Extrusion rate, m/min	6,1	5,4
Shrinkage on extrusion, %	52	64
Body index, %	82,8	79,2
Stress at 100% elongation, kgf/cm <sup>2</sup>	28.	25
Tensile strength, kgf/cm <sup>2</sup>	252	240
Relative elongation, %	470	490
Tension set, %	12	15

Translator's Note: In reproduced numbers, commas denote decimal points.

Claim

Rubber stock based on carbon-chain rubber, including sulfur, vulcanization accelerators and activators, and filler, characterized by the fact that, for the purpose of improving the processing qualities and body of the rubber stock and increasing the strength figures for vulcanized rubbers made from it, the stock contains, as filler, carbon with elementary particles in a fibrillar-tubular shape, the length-to-diameter ratio of the particles being 20-300, and the components of the stock being taken in the following quantities (parts by weight):

Carbon-chain rubber	100
Vulcanization accelerators and activators	4-10
Sulfur	1-3
Carbon with fibrillar-tubular particle shape	5-40

Information sources considered in determining patentability:

- [1] USSR Avtorskoe svidetel'stvo [Certificate of Inventorship] 496285, class C 08 L 9/00, 1974.



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 729211

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 25.10.77 (21) 2533553/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 25.04.80. Биллет № 15

Дата опубликования описания 28.04.80

(51) М. Кл.<sup>2</sup>

С 08 L 9/00

С 08 K 7/06

С 08 K 3/04

(53) УДК 678.7  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Ю. Н. Никитин, М. М. Медников, С. В. Орехов, С. Б. Ахтырская,  
Р. А. Горелик, И. Т. Попов, В. М. Требоганова, М. С. Цеханович,  
Г. М. Давидан, М. Ф. Галиагбаров и В. И. Козин

(71) Заявитель

Всесоюзный научно-исследовательский институт технического  
углерода и Московское производственное объединение "Каучук"

(54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ НА ОСНОВЕ КАРБОЦЕПНОГО  
КАУЧУКА

1

Изобретение относится к резиновой промышленности, в частности, к резиновым смесям с повышенными жаркостойкостью и прочностными показателями.

Известна резиновая смесь на основе карбоцепного каучука, включающая серу, ускорители и активаторы вулканизации и наполнитель вулканизованный олигодием [1].

Смесь данная резиновая смесь имеет низкие технологические свойства и жаркостойкость, а резины из нее имеют низкие прочностные показатели.

Цель изобретения - улучшение технологических свойств и жаркостойкости резиновой смеси, повышение прочностных показателей резины из нее.

Это достигается тем, что резиновая смесь на основе карбоцепного каучука, включающая серу, ускорители, активаторы вулканизации и наполнитель, в качестве последнего содержит углерод с фибрилло-трубчатой формой элементарных частиц при соотношении длины к диаметру частиц

2

20-300 и компоненты смеси взяты в следующем количестве, вес.ч.:

Карбоцепной каучук 100

Ускорители и активаторы вулканизации 4-10

Сера 1-3

Углерод с фибрилло-трубчатой формой частиц 5-40

Пример 1. На лабораторных вальцах готовят резиновую смесь, содержащую 100 вес.ч. бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРК, 2 вес.ч. стеариновой кислоты, 5 вес.ч. окиси цинка, 2 вес.ч. альтакса, 2 вес.ч. серы и 20 вес.ч. фибрилло-трубчатого углерода ТН-100. Наполнитель ТН-100 имеет показатель абсорбции дибутилфталата-ДБФ 118 мл/100 г, отношение длины к диаметру элементарных частиц 28, содержит 99,4% углерода, и получают тормокаталитическим разложением низкооктановых бензиновых фракций в присутствии никелевого катализатора при температуре 480°C. Параллель-



но готовят три контрольные резиновые смеси такого же состава, одна из которых вместо углеродного наполнителя содержит такое же количество углеводородного наполнителя, полученного эмульсионной сополимеризацией бутадиена и дивинилбензола в весовом соотношении 85:15 в присутствии 15% додецилмеркаптана. Определяют подвулканизацию по Мунки, жесткость по Дефо, усадку, скорость шприцевания и 10 каркаемость резиновых смесей. Показатель каркаемости смеси рассчитывают по резуль-

татам испытания на деформацию как отношение высоты цилиндрического образца после 10 мин действия на него сжимающей нагрузки 300 кг к высоте после 30 сек действия такой же нагрузки. Из полученных смесей вулканизуют также образцы в гидравлическом прессе с паровым обогревом в течение 100 мин при температуре 143°C.

Результаты испытания предлагаемой и известной резиновых смесей и полученных из них вулканизатов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Свойства резиновых смесей и вулканизатов от дозировки наполнителя

Показатели	Предлагаемые резино- вые смеси			Известные рези- новые смеси	
	углеводородный наполни- тель, вес.ч.			углеводородный наполнитель, вес.ч.	
	10	20	40	20	40
Минимальная вязкость по Мунки при 130°C, усл. ед.	29	41	56	32	40
Время начало подвулканизации при 130°C, мин	31	13	11	42	31
Жесткость по Дефо, гс	790	1050	1110	940	1020
Скорость шприцевания, мм/с	4,89	5,04	6,80	4,91	5,12
Усадка при шприцевании, %	42	30	16	36	22
Показатель каркаемости, %	88,4	92,5	96,0	90,4	92,8
Напряжение при 100%-ном удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	12	20	37	13	16
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	31	48	82	22	34
Относительное удлинение, %	350	290	230	210	220
Остаточное удлинение, %	12	9	4	6	4
Эластичность, %	56	56	54	53	53
Твердость по Шору	48	56	64	49	52

Пример 2. Резиновую смесь готовят и испытывают по примеру 1, но содержание фибрилло-трубчатого углерода 55 увеличивают до 40 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука.

Пример 3. Резиновую смесь готовят и испытывают по примеру 1, но при-

меняют фибрилло-трубчатый углеродный наполнитель ТН-200 и содержание его уменьшают до 10 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука. Наполнитель ТН-200 имеет показатель абсорбции Д50 215 мл/100 г, отношение длины к диаметру элементарных частиц 290 и содержит 98,9% углерода.

Пример 4. В лабораторном трехлитровом резиносмесителе готовят резиновую смесь, содержащую 100 вес.ч. бутадиен-метилстирольного каучука, 2 вес.ч. стеариновой кислоты, 5 вес.ч. окиси цинка, 2 вес.ч. алтаска, 40 вес.ч. печной сажи ПМ-100, 2 вес.ч. серы и 5 вес.ч. фибрилло-трубчатого углерода ТН-200.

Параллельно готовят контрольную резиновую смесь такого же состава, но содержа-

щую вместо углерода с фибрилло-трубчатой формой элементарных частиц такое же количество продукта эмульсионной сополимеризации бутадиена и дивинилбензола в присутствии додецилмеркаптана, состав которого указан в примере 1.

Результаты испытания резиновых смесей и полученных из них вулканизатов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты испытания наполненных резиновых смесей (пример 4)

Показатели	Углеродный наполнитель	Углеводородный наполнитель
Минимальная вязкость по Муни при 130°C, услед.	54,5	49,4
Время начало подвулканизации при 130°C, мин	15,5	15,5
Жесткость по Дефо, гс	1300	1250
Скорость шприцевания, м/мин	6,1	5,4
Усадка при шприцевании, %	52	64
Показатель харкасности, %	82,8	79,2
Напряжение при 100%-ном удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	28	25
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	252	240
Относительное удлинение, %	470	490
Остаточное удлинение, %	12	15

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных видно, что при увеличении количества углеродного фибрилло-трубчатого наполнителя повышается харкасность, жесткость, вязкость, скорость шприцевания и снижается усадка резиновых смесей, увеличиваются напряжение при 100%-ном удлинении, сопротивление разрыву и твердость вулканизатов. Таким образом, предлагаемые резиновые смеси с фибрилло-трубчатым углеродным наполнителем превосходят известные смеси.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Резиновая смесь на основе карбоцепного каучука, включающая серу, ускорители и активаторы вулканизации и наполнитель, отличающаяся тем, что, специально улучшения технологических свойств,

а харкасности резиновой смеси и повышая прочностных показателей резин из нее, смесь содержит в качестве наполнителя углерод с фибрилло-трубчатой формой элементарных частиц при соотношении длины к диаметру частиц 20-300 и компоненты смеси взяты в следующем количестве, вес.ч.:

Карбоцепной каучук	100
Ускорители и активаторы вулканизации	4-10
Сера	1-3
Углерод с фибрилло-трубчатой формой частиц	5-40

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе  
1. Авторское свидетельство СССР № 496285, кл. С 08 L 9/00, 1974.

ЦИНИПИ

Заказ 1908/23

Тираж 549

Подписное

Филиал ПАП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4